

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-273411

(43)Date of publication of application : 22.10.1993

(51)Int.Cl.

G02B 5/22
G02B 5/20

(21)Application number : 04-100155

(71)Applicant : JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO
LTD

(22)Date of filing : 27.03.1992

(72)Inventor : BESSHO NOBUO
TAJIMA SUKEFUKU
TAKINISHI FUMITAKA
YOKOYAMA YASUAKI

(54) COMPOSITION FOR PIGMENT DISPERSION TYPE COLOR FILTER

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain high-fineness picture elements and to prevent the generation of surface staining and remaining of films by incorporating a specific alkali-soluble block copolymer, radiation sensitive compd. and pigments into the above compsn.

CONSTITUTION: The alkali-soluble block copolymer which consists of blocks having acid groups and block without having the acid groups, the radiation sensitive compd. and the pigments are incorporated into this compsn. The blocks having the acid groups consist of at least one kind of homogeneous polymers, etc., of monomers having the acid groups, such as, for example, ethylenic unsatd. carboxylic acid and ethylenic unsatd. sulfonic acid. The monomers having no acid groups include, for example, arom. vinyl compds., such as styrene and α -methyl styrene, ethylenic unsatd. carboxylic acid, such as methyl (meth) acrylate, ethyl (meth)acrylate, etc. The ordinarily frequently used methods may be adopted as the polymn. method for obtaining the block copolymer.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 5 - 2 7 3 4 1 1

(43) 公開日 平成 5 年 (1 9 9 3) 1 0 月 2 2 日

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G02B 5/22		7348-2K		
5/20	101	7348-2K		

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平 4 - 1 0 0 1 5 5
(22) 出願日	平成 4 年 (1 9 9 2) 3 月 2 7 日

(71) 出願人	0 0 0 0 0 4 1 7 8 日本合成ゴム株式会社 東京都中央区築地 2 丁目 1 1 番 2 4 号
(72) 発明者	別所 信夫 東京都中央区築地 2 丁目 1 1 番 2 4 号 日 本合成ゴム株式会社内
(72) 発明者	田島 右副 東京都中央区築地 2 丁目 1 1 番 2 4 号 日 本合成ゴム株式会社内
(72) 発明者	滝西 文貴 東京都中央区築地 2 丁目 1 1 番 2 4 号 日 本合成ゴム株式会社内
(74) 代理人	弁理士 大島 正孝

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 顔料分散型カラーフィルター用組成物

(57) 【要約】

【構成】 (A) 酸基を有するブロックと酸基を持たないブロックからなるアルカリ可溶性ブロック共重合体、

(B) 感放射線性化合物、および (C) 顔料を含有する顔料分散型カラーフィルター用組成物。

【効果】 フォトリソグラフィ法によって高精細な画素を提供し、かつ現像時の画素脱落を伴うことなく非画素部の地汚れや膜残りの発生防止に優れている。従って、電子工業における液晶表示素子のカラー化のためのカラーフィルターや固体撮像素子の色分解のためのカラーフィルター等をはじめとするカラーフィルターの製造に広く好適に使用することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) 酸基を有するブロックと酸基を持たないブロックからなるアルカリ可溶性ブロック共重合体、(B) 感放射線性化合物、および (C) 顔料を含有することを特徴とする顔料分散型カラーフィルター用組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、顔料分散型カラーフィルター用組成物に関する。さらに詳しくは、液晶ディスプレイや電荷結合素子等のカラーフィルター製造に好適に使用しうる顔料分散型カラーフィルター用組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 液晶ディスプレイのカラーフィルターを製造する方法として染色法、印刷法、電着法等が知られており、特に近年色純度、寸法精度、耐プロセス性等の面から顔料分散型着色感光性組成物を用いるフォトリソグラフィ法が着目されつつある（「カラー液晶ディスプレイ」173頁小林駿介編著、産業図書1990年）。

【0003】 しかしながら、種々の利点を有する顔料分散型着色感光性組成物を用いるフォトリソグラフィ法においても、安定に高精細なカラーフィルターを製造する上で、一層の性能の向上が求められている。すなわち、一般に高精細画素は現像工程において、顔料分散型着色感光性組成物を基板に塗布し、露光し、現像することによって、カラーフィルターの着色画素を形成する場合に、基板からはがれ易くカラーフィルターに欠損を生じ易い。一方、高精細画素の基板への密着性向上を図ると、同時に現像液に溶解散逸すべき非画素部の現像液への溶解性も低下しがちで、いわゆる地汚れや膜残りが発生し易い。他方、これらの地汚れや膜残りを除去する方法としてスポンジ等の柔らかな物質でこする等して物理的刺激を与えることもよく採られる方法であるが、この方法はカラーフィルター表面の荒れやゴミの発生等を伴うのでカラーフィルター製造の歩留まり低下につながり好ましいものではない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 それ故、本発明の目的は新規な顔料分散型カラーフィルター用組成物を提供することにある。本発明の他の目的は、基板への密着性が優れた画素を与えしかも現像時に地汚れや膜残りを起こさない、新規な顔料分散型カラーフィルター用組成物を提供することにある。

【0005】 本発明のさらに他の目的は液晶ディスプレイや電荷結合素子等のカラーフィルター製造に好適な顔料分散型カラーフィルター用組成物を提供することにある。

【0006】 本発明のさらに他の目的および利点は以下

の説明から明らかとなろう。本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、(A) 酸基を有するブロックと酸基を持たないブロックからなるアルカリ可溶性ブロック共重合体、(B) 感放射線性化合物、および (C) 顔料を含有することを特徴とする顔料分散型カラーフィルター用組成物によって達成される。

【0007】 本発明の組成物において、バインダーとしての重合体は、酸基を有するブロックと酸基を持たないブロックからなるアルカリ可溶性ブロック共重合体

(A) が用いられる。

【0008】 酸基を有するブロックは、例えばエチレン系不飽和カルボン酸、エチレン系不飽和スルホン酸の如き酸基を有する単量体の少くとも1種の均質重合体、共重合体あるいは前述した酸基を有する単量体と共重合可能な酸基を持たない単量体との共重合体からなる。酸基を有するブロックは重合度の制御の容易性からエチレン系不飽和カルボン酸の均質重合体またはエチレン系不飽和カルボン酸とそれと共重合可能な酸基を持たない単量体との共重合体が好ましい。

【0009】 エチレン系不飽和カルボン酸としては例えばアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、マレイン酸モノメチル、フマル酸モノメチルを好ましいものとして挙げるができる。

【0010】 エチレン系不飽和スルホン酸としては、イソブレンスルホン酸、スチレンスルホン酸等を挙げるができる。

【0011】 それと共重合可能な酸基を持たない単量体としては、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエンの如き芳香族ビニル化合物；メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレートの如きエチレン系不飽和カルボン酸エステル；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルの如きカルボン酸ビニルエステル；（メタ）アクリロニトリル、 α -クロロアクリロニトリルの如きシアン化ビニル；1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエン、イソブレンの如き脂肪族系共役ジエン等を挙げるができる。

【0012】 酸基を持たないブロックは、先に挙げた芳香族ビニル化合物、エチレン系不飽和カルボン酸アルキルエステル、カルボン酸ビニルエステル、シアン化ビニル、脂肪族共役ジエン；さらにアミノエチルアクリレートの如きエチレン系不飽和カルボン酸アミノアルキルエステル；グリシジル（メタ）アクリレートの如き不飽和脂肪酸グリシジルエステル；末端に（メタ）アクリロイル基を有するポリスチレン；ポリメチル（メタ）アクリレート、ポリブチル（メタ）アクリレート、ポリシリコンの如きを含むマクロモノマー等の重合体または共重合体からなる。これらのうちで、ポリメチル（メタ）

アクリレート、ポリブチル（メタ）アクリレート、ポリシリコーンの如きを含有するマクロモノマーの共重合体が好ましい。

【0013】ブロック共重合体を得る重合法としては、通常よく知られた方法を採用し得る。例えば、リビング重合法、異なるブロックを官能基反応で結合する方法あるいはマクロモノマーを利用する方法等である（「高分子合成」、高分子のエッセンスとトピックス2、12章、古川淳二、化学同人、1986年）。特にマクロモノマーを利用すると簡便なラジカル重合法で意図するブ

ロック共重合体が得られ易く、好都合である。

【0014】ブロック共重合体を製造するに際し、酸基を有する単量体の共重合量は、全単量体を基準にして、15～50重量%が好ましい。15重量%未満では、ブロック共重合体のアルカリ現像液への溶解性が不足し、非画素部の地汚れや膜残りが発生し易くなる。また50重量%を超えると、ブロック共重合体のアルカリ現像液への溶解性が過剰となり、画素の基板からの脱落を生じ易くなる。最も好ましい範囲は20～40重量%の範囲である。

【0015】また、ブロック共重合体の分子量としてはテトラヒドロフラン（THF）をキャリアーとしたゲルパーミュエーションクロマトグラフィー（以下、GPCと略す）にて測定したポリスチレン換算重量平均分子量が10,000～500,000が好ましく、さらに20,000～300,000が特に好ましい。

【0016】ブロック共重合体の分子量が50,000を越えると現像後の画素周辺にスカムが発生し易く、いわゆるパターンエッジのシャープさが不足しがちとなり、さらに非画素部の地汚れや膜残りも発生し易くなる。一方ブロック共重合体の分子量が10,000未満であると最適現像液を提供する現像時間の幅が狭く、いわゆる現像時間のマージンが小さくなりがちである。

【0017】感放射線性化合物（B）としては、例えば放射線の照射により①分子が解離し、活性化合物を遊離し、不飽和二重結合の連鎖反応を発生させ、三次元に架橋した化合物を生成するもの、あるいは②分子が解離し、活性化合物を遊離し、C-C結合やC-H結合に挿入反応により結合し、三次元架橋構造を生成するものが利用される。

【0018】①の例として、例えば放射線照射でラジカル、カルベン、ナイトレン等を発生する化合物、すなわち光重合開始剤および放射線照射で重合する多価不飽和二重結合を有する化合物、すなわち光重合性モノマーまたはオリゴマーを例示することができる。このうち、光重合開始剤としては、例えばカルボニウム化合物、アゾ化合物またはアジド化合物等の有機硫黄化合物、過酸化物あるいはトリハロメタン化合物を挙げることができる。

【0019】カルボニウム化合物の具体例としては、ジ

アセチル、ベンジル、ベンゾイン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-（4-イソプロピルフェニル）-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、4-（2-ヒドロキシエトキシ）フェニル-（2-ヒドロキシ-2-プロピル）ケトン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2-メチル-〔4-（メチルチオ）フェニル〕-2-モルフォリノ-1-プロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-（4-モルフォリノフェニル）-ブタン-1-オン、ベンゾフェノン、4,4'-ビス（ジメチルアミノ）ベンゾフェノン、4,4'-ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノン、2,4-ジエチルチオキサントン、3,3-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン等が挙げられる。

【0020】アゾ化合物およびアジド化合物の具体例としては、アゾイソプロチロニトリル、ジアゾニウム、4-アジドベンズアルデヒド、4-アジドアセトフェノン、4-アジドベンザルアセトフェノン、4-アジドベンザルアセトン、アジドピレン、4-ジアゾジフェニルアミン、4-ジアゾ-4'-メトキシジフェニルアミン、4-ジアゾ-3'-メトキシジフェニルアミン等が挙げられる。

【0021】有機硫黄化合物の具体例としては、メルカプタンジスルフィド等が挙げられる。過酸化物の具体例としては、ジエチルエーテルパーオキサイド等が挙げられる。

【0022】トリハロメタン化合物の具体例としては、1,3-ビス（トリクロロメチル）-5-（2'-クロロフェニル）-s-トリアジン、1,3-ビス（トリクロロメチル）-5-（4'-メトキシフェニル）-s-トリアジン等が挙げられる。

【0023】光重合性モノマーまたはオリゴマーとしては、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリスアクリロイルオキシエチルフォスフェート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート等の多価アクリレート；4-アジドベンズアルデヒドとポリビニルアルコールとの縮合物、4-アジドベンズアルデヒドとフェノールノボラック樹脂の縮合物、4-アクリロイルフェニルシナモイルエステルの重合物または共重合物等が挙げられる。

【0024】また、②の例としては、放射線照射で、カルベン、ナイトレン等を発生する官能基を2個以上有する化合物、すなわち光架橋剤を例示することができる。光架橋剤としては、ジアジドカルコン、2,6-ビス（4'-アジドベンザル）シクロヘキサノン、2,6-ビス（4'-アジドベンザル）-4-メチルシクロヘキサノン、1,3-ビス（4'-アジドベンザル）-2-

プロパン、1,3-ビス(4'-アジドシナミリデン)-2-プロパノン、4,4'-ジアジドスチルベン、重クロム酸アンモニウム等が挙げられる。

【0025】これらの感放射線性化合物のうち、光重合開始剤として放射線の照射でラジカルを発生する化合物と光重合性モノマーまたはオリゴマーとして多価アクリレートを用いるのが好ましい。例えば、2-メチル-

[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノ-1-プロパン-1-オンまたは2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1-オンを光重合剤に用い、ペンタエリスリトールトリアクリレートまたはジペンタエリスリトールヘキサアクリレート

を光重合性モノマーまたはオリゴマーとして用いる。この場合、光重合開始剤は、光重合性モノマーまたはオリゴマー100重量部に対し、0.01~200重量部、好ましくは1~120重量部を用いる。

【0026】感放射線性化合物は本発明の組成物が放射線の照射を得て接着性を有する塗膜を形成し得るならば任意の割合で使用できる。このような感放射線性化合物は、アルカリ可溶性ブロック共重合体(A)100重量部に対して、好ましくは5~500重量部で用いられ、より好ましくは20~200重量部で用いられる。5重量部未満では、画素の鮮明さが不十分となり易く、500重量部を超えると非画素部に膜残りが生じ易くなる。

【0027】また、顔料(C)としては有機顔料および無機顔料のいずれもが使用できる。有機顔料としては、水また有機溶剤に不溶性の染料または顔料が好ましい。具体的には、カラーインデックス(The Society of Dyers and Colourists 出版)のピグメント(Pigment)に分類される化合物を挙げることができる。

【0028】また、無機顔料としては、金属酸化物、金属錯塩等で示される含金属化合物が好ましい。具体的には鉄、コバルト、アルミニウム、カドミウム、鉛、銅、チタン、マグネシウム、クロム、亜鉛、アンチモン等の金属酸化物、および複合酸化物を挙げることができる。

【0029】かかる顔料(C)の具体例としては、C. I. Pigment Yellow 24、C. I. Pigment Yellow 31、C. I. Pigment Yellow 53、C. I. Pigment Yellow 83、C. I. Pigment Orange 43、C. I. Pigment Red 105、C. I. Pigment Red 149、C. I. Pigment Red 176、C. I. Pigment Red 177、C. I. Pigment Violet 14、C. I. Pigment Violet 29、C. I. Pigment Blue 15、C. I. Pigment Blue 15:3、C. I. Pigment Blue 22、C. I. Pigment Blue 28、C. I. Pigment

t Green 15、C. I. Pigment Green 25、C. I. Pigment Green 36、C. I. Pigment Brown 28、C. I. Pigment Black 1、C. I. Pigment Black 7等を挙げることができる。

【0030】顔料(C)は、アルカリ可溶性ブロック共重合体(A)100重量部に対して、好ましくは10~1000重量部で用いられ、より好ましくは20~500重量部で用いられる。10重量部未満では非画素の地汚れや膜残りが生じ易く、1000重量部を超えると画素部の色濃度が充分でなくなり易い。

【0031】本発明の組成物は上記成分(A)、(B)および(C)の他に必要に応じて他の添加物を含有することができる。その他の添加物としては、充填剤、その他の高分子化合物、界面活性剤、密着促進剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、凝集防止剤、増感剤等を挙げることができる。

【0032】これらの添加物の具体例としては、ガラス、アルミナ等の充填剤；ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテル、ポリフロアルキルアクリレート等の高分子化合物；ノニオン系、カチオン系、アニオン系等の界面活性剤；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン、N-(2-アミノエチル)3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルメチルジメトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン等の密着促進剤；2,2-チオビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,6-ジ-tert-ブチルフェノール等の酸化防止剤；2-(3-tert-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、アルコキシベンゾフェノン等の紫外線吸収剤；ポリアクリル酸ナトリウム、ポリメタクリル酸ナトリウム等の凝集防止剤；ベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、ニトロピレン等の増感剤を挙げることができる。

【0033】また、本発明の組成物を溶解させる溶媒としては、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、i-プロピルアルコール等のアルコール系溶媒；メチルセロソルブ、エチルセロソルブ等のセロソルブ系溶媒；ジエチレングリコールメチル

エーテル、ジエチレングリコールエチルエーテル等のカルピトール系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒；アセトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサン等のケトン系溶媒；メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート等のセロソルブアセテート系溶媒；ジエチレングリコールメチルアセテート、ジエチレングリコールエチルアセテート等のカルピトールアセテート系溶媒；ジエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル（ジグライム）、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒；N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等の非プロトン性アミド系溶媒；γ-ブチロラクトン等のラクトン系溶媒；ベンゼン、トルエン、キシレン、ナフタレン等の芳香族炭化水素系溶媒；n-ヘプタン、n-ヘキサン、n-オクタン等の飽和炭化水素系溶媒等が好適に用いられる。

【0034】本発明の組成物は、上記成分（A）、（B）および（C）、さらに場合によって用いられるその他の添加物を溶媒の存在下、例えばボールミル、ペブルミル、シェーカー、ホモジナイザー、三本ロール、サンドミル等を使用して混合分散することによって調製することができる。

【0035】このようにして得られる本発明の組成物を用いてカラーフィルターを形成する際に、基板としては、例えば液晶表示素子等に用いられるソーダガラス、バイレックスガラス、石英ガラスおよびこれらの透明導電膜を付着させたものや、固体撮像素子等に用いられる光電変換素子基板、例えばシリコン基板等が挙げられる。

【0036】

【実施例】以下、本発明を実施例について説明するが、本発明はこれらによって制限されるものではない。以下、％は重量％を意味し、部は重量部を意味する。

【0037】合成例1

エチルセロソルブアセテート	100部
メチルメタクリレート	25部
メタクリル酸	25部

および

アゾイソブチロニトリル	1部
-------------	----

を攪拌機付オートクレーブに仕込み、室温にて均一になるまで攪拌し、ついで80℃に昇温した。その後3時間80℃に保持し、ついで2時間100℃に保持した。これを室温にまで冷却し、ポリマー溶液Aを得た。この間オートクレーブ内は窒素による空気遮断と攪拌とを続けた。ポリマー溶液Aの重合収率は98%であった。またポリマー溶液A中のポリマー（以下、ポリマーAと称す。以下同様）のポリスチレン換算重量平均分子量（以下、重量平均分子量と称す）は53,000であった

（GPC（東ソー製、HLC-802A）にて測定）。

【0038】別に、

エチルセロソルブアセテート	100部
メチルメタクリレート	30部
スチレン	18部
グリシジルメタクリレート	2部

および

アゾイソブチロニトリル	2部
-------------	----

を攪拌機付オートクレーブに仕込み、ポリマー溶液Aを得たのと同じ操作をしてポリマー溶液Bを得た。ポリマー溶液Bの重合収率は99%以上であった。またポリマーBの重量平均分子量は62,000であった。

【0039】ついでポリマー溶液Aとポリマー溶液Bとの等量を混合攪拌しながら12時間100℃に保持し、ポリマーAのカルボキシル基とポリマーBのグリシジル基との反応を促進せしめ、ポリマー溶液Cを得た。ポリマーCの重量平均分子量は140,000であった。

【0040】合成例2

ジグライム	200部
ベンジルアクリレート	50部
メタクリル酸	30部
マクロモノマーAS-6 ⁽¹⁾	20部

および

アゾイソブチロニトリル	1部
-------------	----

⁽¹⁾ 末端メタクリロイル化ポリスチレン 平均分子量約6,000、東亜合成化学工業（株）製）

を攪拌機付オートクレーブに仕込み、室温にて均一になるまで攪拌し、ついで80℃に昇温した。その後、3時間80℃に保持し、ついで2時間100℃に保持した。これを室温にまで冷却し、ポリマー溶液Dを得た。この間オートクレーブ内は窒素による空気遮断と攪拌とを続けた。ポリマー溶液Dの重合収率は98%であった。またポリマーDの重量平均分子量は65,000であった。

【0041】合成例3

合成例2において3時間80℃の保持を3時間70℃とした以外は合成例2と同様にしてポリマー溶液Eを得た。ポリマー溶液Eの重合収率は98%であった。またポリマーEの重量平均分子量は120,000であった。

【0042】合成例4

合成例2において3時間80℃の保持を3時間60℃とした以外は合成例2と同様にしてポリマー溶液Fを得た。ポリマー溶液Fの重合収率は98%であった。またポリマーFの重量平均分子量は270,000であった。

【0043】合成例5

合成例2においてアゾイソブチロニトリル量を3部とし、3時間80℃の保持を3時間90℃とした以外は合成例2と同様にしてポリマー溶液Gを得た。ポリマー溶液Gの重合収率は99%であった。またポリマーGの重量平均分子量は28,000であった。

【 0 0 4 4 】 合成例 6

トルエン 1 0 0 0 部
 メチルメタクリレート 7 5 部
 スチレン 2 5 部
 および
 m-ブチルリチウム 1 部
 を用いて文献 (C. W. Brown & I. F. White, J. Appl. Polym. Sci., 16, 2671~2676, 1972) 記載の方法に従いメチルメタクリレートとスチレンのブロック共重合体を合成し、続いてエステル基の加水分解を行った。加水分解の制御は加水分解処理時間の調節で行い、結果として加水分解率 38% のポリマー H を得た。ポリマー H の重量平均分子量は 130,000 であった。このポリマー H 1000 部をエチルセロソルブアセテート 200 部に溶解してポリマー溶液 H を得た。

【 0 0 4 5 】 合成例 7

合成例 2 においてメタクリル酸 30 部のうちの 10 部をスチレンスルホン酸に置き換えた以外は合成例 2 と同様にしてポリマー溶液 I を得た。ポリマー溶液 I の重合収率は 97% であった。またポリマー I の重量平均分子量は 53,000 であった。

【 0 0 4 6 】 実施例 1

C. I. Pigment Blue 15 15 部
 ペンタエリスリトールトリアクリレート 20 部
 イルガキュア 184¹⁾ 3 部
 合成例 1 のポリマー溶液 C 60 部
 Bm-1000¹⁾ 2 部
 ビニルメトキシシラン 3 部
 および

エチルセロソルブアセテート 300 部

(¹⁾ 1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、チバガイギー社製

¹⁾ フッ素系ノニオン型界面活性剤、ピーエム・ヘミー社製)

を 3mmφ のステンレス製ボールを入れたボールミルを用いて 18 時間混合し分散させた。

【 0 0 4 7 】 この分散液を孔径 10 μm を有するフィルターを用いてろ過し、本発明の組成物分散液を得た。得られた組成物分散液は、暗所で 1 週間室温で放置しても顔料の沈降、ポリマーの析出、粘度の変化等がなく、均一な分散液であった。

【 0 0 4 8 】 この分散液をガラス基板上にスピンコーターにより乾燥膜厚で 2 μm となるように塗布し、80℃ で 15 分乾燥させたところ、赤色の均一な塗膜が得られ、ボイド、膜荒れ等の膜欠陥はみられなかった。

【 0 0 4 9 】 さらに、解像度評価用の 10~100 μm のマスク孔幅を有するフォトマスクを介して高圧水銀灯により 300 mJ/cm² の光エネルギーを照射し、テトラメチランモノウムヒドロキシドの 0.1% 水溶

液を用いて現像し、水でリンスしたのち、180℃ で 60 分間乾燥を行った。

【 0 0 5 0 】 得られた画素は、10~100 μm の細線のパターンを有し、ピンホール、膜荒れ等の膜欠陥がなく、また顕微鏡で観察したところ、パターンの蛇行もなく、またエッジもシャープであった。さらに非画素部には顔料残りや有機皮膜の残りが無く、カラーフィルターとして好適に使用できるものであった。評価結果を表 1 に示す。

【 0 0 5 1 】 実施例 2

実施例 1 におけるポリマー溶液 C に代えて合成例 2 のポリマー溶液 D を用い、組成物分散液を得た。評価結果を表 1 に示す。

【 0 0 5 2 】 実施例 3

実施例 1 におけるポリマー溶液 C に代えて、合成例 3 のポリマー溶液 E を用い、組成物分散液を得た。評価結果を表 1 に示す。

【 0 0 5 3 】 実施例 4

実施例 1 におけるポリマー溶液 C に代えて、合成例 4 のポリマー溶液 F を用い、組成物分散液を得た。評価結果を表 1 に示す。

【 0 0 5 4 】 実施例 5

実施例 1 におけるポリマー溶液 C に代えて合成例 5 のポリマー溶液 G を用い、組成物分散液を得た。評価結果を表 1 に示す。

【 0 0 5 5 】 実施例 6

実施例 1 におけるポリマー溶液 C に代えて合成例 6 のポリマー溶液 H を用い、組成物分散液を得た。評価結果を表 1 に示す。

【 0 0 5 6 】 実施例 7

実施例 1 におけるポリマー溶液 C に代えて合成例 7 のポリマー溶液 I を用い、組成物分散液を得た。評価結果を表 1 に示す。

【 0 0 5 7 】 実施例 8

実施例 2 における C. I. Pigment Blue 15 に代えて C. I. Pigment Red 177 を用い、組成物分散液を得た。評価結果を表 1 に示す。

【 0 0 5 8 】 実施例 9

実施例 2 における C. I. Pigment Blue 15 に代えて C. I. Pigment Green 36 を用い、組成物分散液を得た。評価結果を表 1 に示す。

【 0 0 5 9 】 比較合成例 1

合成例 1 にて用いた原料の全て、すなわち

エチルセロソルブアセテート 200 部
 メチルメタクリレート 55 部
 メタクリル酸 25 部
 スチレン 18 部
 グリジジルメタクリレート 2 部
 および
 アゾイソブチロニトリル 3 部

を同時に攪拌機付オートクレーブに仕込み、室温にて均一になるまで攪拌し、ついで80℃に昇温した。その後、3時間80℃に保持し、ついで2時間100℃に保持した。これを室温にまで冷却してポリマー溶液αを得た。ポリマー溶液αの重合収率は99%以上であった。またポリマーαの重量平均分子量は92,000であっ

た。

【0060】比較例1

実施例1におけるポリマー溶液Cに代えて比較合成例1のポリマー溶液αを用い、組成物分散液を得た。

【0061】

【表1】

表1

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	比較例1
画素部の鮮明性 ⁽⁴⁾	◎	◎	◎	○	◎	○	◎	◎	◎	△
現像時の画素脱落	◎	○	◎	◎	○	◎	○	○	○	○
非画素部の地汚れ	○	◎	○	○	◎	○	◎	◎	◎	×
現像時間マージン ⁽⁵⁾	◎	○	◎	◎	○	○	○	○	○	○

◎ 最も良好、○ 良好、△ やや不良、× 不良

- 4) 10μm幅の線状画素が露出する幅部を伴って形成されていること。
5) 最適現像状態を提供する現像時間の幅が30秒以上あること。

【0062】

【発明の効果】本発明の顔料分散型カラーフィルター用組成物は、フォトリソグラフィー法によって高精細な画素を提供し、かつ現像時の画素脱落を伴うことなく非画

素部の地汚れや膜残りの発生防止に優れている。従って本発明の顔料分散型カラーフィルター用組成物は、電子工業における液晶表示素子のカラー化のためのカラーフィルターや固体撮像素子の色分解のためのカラーフィル

ター等をはじめとするカラーフィルターの製造に広く好

適に使用することができる。

【手続補正書】

【提出日】平成 5 年 6 月 2 3 日

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 3 0

【補正方法】変更

【補正内容】

【0 0 3 0】顔料 (C) は、アルカリ可溶性ブロック共重合体 (A) 1 0 0 重量部に対して、好ましくは 1 0 ~ 1 0 0 0 重量部で用いられ、より好ましくは 2 0 ~ 5 0 0 重量部で用いられる。1 0 重量部未満では画素部の色濃度が充分でなくなり易く、1, 0 0 0 重量部を超える

と非画素部の地汚れや膜残りが生じ易い。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 4 8

【補正方法】変更

【補正内容】

【0 0 4 8】この分散液をガラス基板上にスピンコーターにより乾燥膜厚で 2 μ m となるように塗布し、8 0℃で 1 5 分乾燥させたところ、着色の均一な塗膜が得られ、ポイド、膜荒れ等の膜欠陥はみられなかった。

フロントページの続き

(72)発明者 横山 泰明

東京都中央区築地二丁目 1 1 番 2 4 号 日

本合成ゴム株式会社内